溶湯攪拌法によるナノサイズ SiC 粒子の アルミニウム合金への複合化

河部 昭雄*・押田 篤*
小林 俊郎**・戸田 裕之**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 4 (1999), pp. 149-154

Fabrication process of metal matrix composite with nano-size SiC particle produced by vortex method

Akio KAWABE*, Atsushi OSHIDA*
Toshiro KOBAYASHI** and Hiroyuki TODA**

The fabrication of metal matrix composite (MMC_p) by vortex process is the general method due to the advantage of its convenience. However in the case of fine particles the surface property of the particle appears dominantly, especially in nano-size particles the agglomeration occurs and the fabrication of MMC_p is reduced to be difficult. It is analyzed that the strength of the MMC_p is dominated by the ascent of the dislocation density. Further, as the dispersion strengthening mechanism can be anticipated, dispersions of more fine particles into the matrix are required. In this study, the influences on various primary factors for solving an agglomeration problem are examined using SiC particles of 0.3 μm (the minimum diameter in the market) into 6061 Al alloy by the vortex method. From this study, the following results are obtained. (1) It is found that MMC_p with no agglomeration can be fabricated by conducting the following procedure; pre-treatment, disagglomeration of powder, Ca addition and stirring in the semi-solid range. (2) It is deduced that the main factors of forming the agglomeration in the matrix of MMC_p are the yield of SiO₂ on the surface of SiC and the reduction of the void ratio of SiC powder.

(Received July 29, 1998)

Keywords: MMC_p, vortex method, nano-size SiC particle, agglomeration, Ca addition

1. 緒 言

溶湯攪拌法によるセラミック粒子のアルミニウム合金への複合化は比較的簡便であることから一般的に行われる方法である^{1)~3)}。この場合、セラミック粒子は溶湯とよく濡れた後に分散するので、濡れ性向上は重要な要因である^{4)~6)}。しかしながら、粒子は微細化すると凝集する傾向が強くなり、濡れ性向上だけでは複合化は困難となる。それでも彦坂らはこの問題を克服し、メカニカルアロイングの要領で0.6 μm の SiC 粒子を処理し、溶湯攪拌法によってアルミニウム合金と複合化させる方法を報告している⁷⁾。しかし、それ以下のサイズについての報告はない。

ところで液体中の粒子は、液体の流動や超音波によって、その粉体の強度以上の力に加えられてはじめて分散される⁸⁾。溶湯攪拌法では、熔融アルミニウムの流動で分散を行うが、この場合、流動力を大きくするには限界があるように思われる。そこで、逆に、粉体の強度を下げるならば、攪拌による分散が容易になることが予想される。そのためには次の(A)~(C)の方法が知られている。(A)粉体の空隙率を大きくする(ふ

わふわにする)、(B)二粒子間の付着力を小さくする、(C)一次粒子を造粒して顆粒にする。溶湯攪拌法においてもこれら事柄の検討が必要かと思われる。

SiC 粒子 (α タイプ) は、主にけい石とコークスを高温で反応させるアチソン法によって製造され⁹⁾、さらに破碎工程を経るので、必ずしも高純度とは限らない¹⁰⁾。一方、不純物による複合化への影響が指摘されており、ウイスカ中の SiO₂ 量の違いによってウイスカの分散状態は異なることが報告されている¹¹⁾。したがって、微粒子のように表面特性が顕著に現れる¹²⁾場合には、表面組成に注目する必要があるものと思われる。

一方、一般的な複合材料の強度は、転位密度の増加によって上昇することが解析されている¹³⁾。この転位密度の増加による強度上昇に、微細粒子による分散強化が加われば、複合材料の強度はさらに上昇するものと期待される。

このようなことから、本研究では平均粒径が0.3 μm と微細な SiC 粒子を溶湯攪拌法によりアルミニウム合金と複合化することを目的として、種々の実験を行った。その結果、ほぼ凝集のない複合材料を得ることができたので報告する。

* 静岡工業技術センター (〒421-1298 静岡県静岡市牧ヶ谷2078)。Shizuoka industrial research institute (2078. Makigaya, Shizuoka-shi, Shizuoka 421-1298)。

** 豊橋技術科学大学 (豊橋市)。Toyohashi university of technology (Toyohashi-shi, Aichi)。

Table 1 Chemical composition of matrix 6061 aluminum alloy used in the present experiment (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.66	0.2	0.34	0.01	1.0	0.08	0.00	0.02	Bal.

Table 2 Fabrication chart of the MMC_p produced by using the vortex method

No.	Pre-treatment		Jet mil treatment	Ca addition (mass%)	Mixing condition	
	Ultrasonic cleaning	HF treatment			L	L + α
A	—	—	—	—	●	●
B	—	—	—	2	●	●
C	●	●	●	—	●	●
D	●	●	●	—	●	●
E	●	●	●	—	●	●
F	●	●	●	2	●	●
G	—	—	●	2	●	●
H	●	●	●	2	●	—
I	●	●	●	0.5	●	●

2. 実験方法

2.1 溶解・鋳造

Table 1に、供試した6061アルミニウム合金の化学組成を示す。Table 2には溶製試料A～Iの製造履歴を示す。前処理、ジェットミルによる解砕処理、カルシウムの添加処理、液相または固液共存域での攪拌処理による複合化への影響を検討したものである。ここで、処理を行ったものについては●印または添加量を示した。溶解は1 kgの合金を黒鉛るつぽを用いて大気中で行った。このとき、市販の結晶粒微細化材 (Al-Ti 合金) を0.5 mass%添加した。SiCは市販されている平均粒径が0.3 μm で α タイプのものを用いた。そして、茶こしを用いて攪拌中の溶湯上部から少量ずつ添加した。添加中、るつぽ壁やプロペラに付着したSiC粒子は、適宜取り除いた。その後、液相での攪拌を973 Kで1.8 ks、固液共存域での攪拌を918～923 Kで3.6 ks行った。回転数は、液相では毎分800回転、固液共存域では毎分600回転で行った。攪拌終了後、 $\phi 65 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の金型に鋳込み、90 MPaで加圧し、複合材料を作製した。鋳込み温度は1023 K、金型予熱温度は723 Kとした。そして得られたインゴット中心線部の上中下部よりそれぞれ試料を採取し、光学顕微鏡とSEMにより組織観察した。また複合化後の粒子体積率を比重法より算出した。なお、組織写真撮影と粒子含有量測定はインゴット中央部で行った。

2.2 前処理

SiC粒子の前処理として、超音波による洗浄と、ふっ酸による浸漬処理を行った。超音波による洗浄は、 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ビーカーにSiCを $6 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 投入し、1 vol%硝酸を入れてから300 s超音波を作用させた後沈殿させ、半濁状態の上澄液をすてる工程を3回繰返して行った。洗浄は1 vol%の硝酸中で行った。この理由は、SiC粒子の表面層に酸化層が存在

Table 3 Properties of SiC powder after various treatments and its volume fraction after casting

No.	Bulk density (10^3 kg/m^3)	Void ratio	Volume fraction (%)
A	0.73	0.77	8.5
B	0.73	0.77	7.0
C	0.70	0.78	7.5
D	0.42	0.87	6.6
E	0.24	0.93	7.8
F	0.23	0.93	7.1
G	0.19	0.94	8.0
H	0.23	0.93	8.3
I	0.25	0.92	7.7

すると、水和反応¹⁴⁾によっていつまでも沈殿しなくなるので、このことを避けるためである。そして水洗した後、10 mass%濃度のふっ酸に浸漬し、86.4 ks保持した。その後、ふっ酸が毎回約1/2濃度になるように蒸留水で洗浄し、最大25回まで行った。スラリー中のSiC含水率は約3500 vol% (dry basis)であった。これら前処理は、C、D、E、F、H、Iについて行った。また、ふっ酸処理前と後のSiC粒子表面をESCAにより表面分析した。

2.3 解砕処理

前処理した試料を乾燥し、その後、ジェットミルによって解砕した。試料はあらかじめ乳鉢とふるいにより420 μm 以下に粒度を調整し、解砕速度 $1 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ で解砕した。また、前処理なしのGも、解砕速度 $1 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ で解砕処理した。その後、得られた試料の全体積と重量を測定し、見かけのかさ密度を算定した。そして、次式により粉体の空隙率を算出した。 $1 - \rho_B / \rho_{\text{SiC}}$ (ここで、 ρ_B : 見みかけのかさ密度、 ρ_{SiC} : SiCの密度)。この解砕処理はC～Iについて行った。

2.4 粒度分布測定

JISの「炭化けい素質研削材の化学分析方法」¹⁰⁾に準じて、次の粉体を作製した。(i)酸素で遊離炭素を燃焼させた粉体、(ii)As received粉体、(iii)ふっ酸で遊離けい素と遊離けい酸を溶解除去した粉体。そして、これら(i)～(iii)のそれぞれにつき、(a)加熱なし、(b)大気中で973 Kに3.6 ks加熱、(c)約30～50 Paの減圧下で973 Kに3.6 ks加熱の三種類の粉体を作製し、合計九種類についてレーザ式粒度分布測定装置により粒度分布測定を行った。測定は、スターラと超音波によりSiC粒子を水中に分散させて行い、測定値が一定になった時点を粉体の粒度分布測定結果とした。

3. 実験結果

3.1 SiC体積率

Table 3に試料A～IのSiC体積率を示す。本実験ではSiC添加量は9 vol%としたが、結果として全試料とも6.6～8.5 vol%の範囲で複合化されており、ほぼ同等の体積率であった。

3.2 前処理によるSiC粒子の洗浄とけい酸の低減

一般に微粒子を製造する場合には、ボールミルにより乾式

Fig. 1 Macroscopic observations on the surface of the solution including SiC particles after ultrasonic cleaning process.

Fig. 2 Surface analysis results of SiC particles by ESCA.

あるいは湿式によって粉碎されることが多い。したがって汚れ等の不純物の混入も予想される。Fig. 1は、超音波洗浄後のピーカ上面からの写真である。この操作により、洗浄直後には多くの黒い異物が浮上した(同図(a))。この異物をアルミニウム箔上にとり、EPMAで分析した結果、けい素と炭素が分析された。この分析箇所にはSiC粒子は認められず、この異物が何であるか明らかではない。しかし、超音波による洗浄を繰り返すと、最終的に異物は取り除かれた(同図(b))。

また、SiCはけい石とコークスを高温で反応させるアチソン法によって製造される。けい素と炭素の平衡状態図⁹⁾から、反応生成物にはけい素と炭素が存在する可能性のあることがわかる。実際、炭化けい素中の遊離炭素、遊離けい素、遊離けい酸等の分析方法が、JISに定められており、このことが裏付けられる。微細な粒子の場合にはその表面組成による凝集等への影響が懸念されるため¹¹⁾、これら成分を取り除き、より純粋なSiC表面にするためにこの操作を行った。Fig. 2に、ふっ酸処理したSiC粒子と処理前の粒子をESCAにより分析した結果を示す。ここでは、両試料につい

Fig. 3 Optical micrographs ((A)~(I)) and SEM micrographs ((F'), (G')) of the composite materials. (F') and (G') are enlarged microstructures obtained at the marks of (F) and (G).

て、大気中973 Kで3.6 ks加熱した結果も併せて示す。加熱しない場合、ふっ酸処理することによってけい酸量は減少することがわかる。また、加熱すると両試料ともけい酸量は増加したが、その量はふっ酸処理したものの方が少ない。したがって、ふっ酸処理したSiC粒子表面は、処理しない場合よりも常にけい酸量が低いことがわかる。

3.3 粉体の空隙率

Table 3に、試料A~Iのかさ密度とそれより求められる空隙率を示す。A, Bは解砕処理を行っていないので参考値である。C, D, Eは、この順にかさ密度が低下している。その原因を種々検討した結果、前処理を行った後、SiCを含むスラリーを乾燥するとき、スラリー中のふっ酸濃度が異なることが原因とわかった。すなわち、C, D, Eはそれぞれ15回、20回、25回洗浄しており、よく洗浄したEは十分に解砕された。この解砕処理による粒径の変化はなかった。F, H, Iは、Eと同様に25回洗浄を行った。一方、ふっ酸処理しないGは $0.19 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ のかさ密度が得られた。その結果、F~Iのかさ密度は $0.19 \sim 0.25 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ とほぼ等しくなり、解砕を行わないA, Bと比較して1/3ほどに減少した。

3.4 組織観察

Fig. 3に、試料A~Iの光学顕微鏡による断面組織(A)~(I)と、試料F, GのSEMによる拡大組織(F'), (G')を示す。カルシウムを2 mass%添加し、前処理、解砕処理、固液共存域での攪拌を行った試料Fの組織には、光学顕微鏡およびSEM観察の結果から、ほとんど凝集が見られないことがわかる。これ以外の試料には、数十 μm より数百 μm までの大きさの凝集が認められる。Gにおいて光学顕微鏡で黒い

凝集として観察される箇所（例えば(G)における○印の領域G'）をSEMにより観察すると、(G')に示すように粒子が密に集合している箇所であることがわかる。以下、濡れ性、固液共存域での攪拌、前処理、解砕処理による空隙率の違いが組織中の凝集に及ぼす影響について記す。

3.4.1 濡れ性が組織に及ぼす影響

Aは、前処理、解砕処理を行わずに、固液共存域での攪拌を行っただけの試料である。数十 μm ～数百 μm の凝集粒子が多数認められた。一方、カルシウムは濡れ性を著しく向上させることが知られている。この影響を調べるため、Bにはカルシウムを2 mass%添加した。その結果、数十 μm ～数百 μm の凝集粒子低減の効果は顕著ではなかったが、素地中に凝集せずに分散しているSiCの量が多くなる傾向であった（写真中に灰色に観察される部分が多い）。

E, Fは両者とも、前処理、解砕処理、固液共存域での攪拌を行った試料であり、Fにカルシウムが2 mass%添加されていることだけが違う試料である。Eには若干の凝集が認められるが、Fでは消失し、SiCは素地中に均一分散した。これらのことより、従来報告されているように、濡れ性がよいと粒子は均一に分散する傾向であることがわかる。

これに対し、カルシウムが添加されていてもIのように0.5 mass%とFより少ない試料では、数十 μm の凝集が若干見られた。均一分散するためには十分な濡れ性が必要であることがわかる。

3.4.2 固液共存域での攪拌による組織への影響

FとHは、固液共存域での攪拌の有無だけが違う試料である。固液共存域での攪拌を行わないHの場合には数十 μm ほどの凝集粒子が認められるのに対し、固液共存域での攪拌を行うとそれらは消失した。初晶 α の存在が、従来の研究成果¹⁵⁾と同様に本研究で用いた微細なSiC粒子の分散にも効果があるものと考えられる。

3.4.3 前処理による組織への影響

FとGを比較すると、Gには数百 μm の大きさの凝集が多く見られた。GはFと比べて超音波とふっ酸による前処理を行っていないことのみ異なる試料であり、したがって、これらの前処理を行うことにより凝集が完全に消失することがわかる。

3.4.4 解砕処理による空隙率の違いが組織に及ぼす影響

すでに3.3において述べたように、C, D, Eは、この順にかさ密度が減少し、空隙率が大きくなっている。そして、Fig. 3の(C), (D), (E)に見られるように、組織中の凝集は順次減少した。このことより、解砕処理によって空隙率が大きくなると凝集は少なくなることがわかる。

4. 考 察

一般に、粉体の引張強さ σ_t はルンブの式¹⁶⁾により次のように表される。

$$\sigma_t = (1 - \varepsilon) \cdot K \cdot F / (\pi D^2) \quad (1)$$

ここで ε : 空隙率

K : 配位数 (ε の関数)

D : 粒子の直径

F : 二粒子間の付着力

この式より、 ε, D, F によって σ_t は変化することがわかる。本実験では粒子の直径 D は0.3 μm と一定なので、 ε と

Fig. 4 Particle size distribution measurement results of 0.3 μm SiC powder in variously pre-treated conditions.

Fが粉体強度に及ぼす影響について検討した。

4.1 けい酸が二粒子間付着力に及ぼす影響

Fig. 4に粒度分布測定結果を示す。これにより、各粉体の凝集の程度が比較できると考えられる。これより、(i)の粉体は、(a)の状態、10 μm ～100 μm の強い凝集を示した。そしてこの傾向は、高温に加熱した場合にはさらに強くなり、1 μm 以下の粒子含有率が著しく減少する結果となった。一方、(ii)と(iii)の粉体は、(a)の状態ではよい粒度分布を示した。しかし、(b)の状態では凝集が出現したが、凝集の程度は(iii)の方が弱い。さらに、(c)の状態では、(ii)では若干の凝集が見られたのに対し、(iii)では凝集が認められない。この雰囲気の違いによる影響を確かめるため、アルゴン雰囲気下で973 Kに加熱して同様の試験を行ったが、結果は同じであった。これらのことから、いずれの粉体も加熱処理を行うと強く凝集する傾向にあるが、ふっ酸処理した粉体はその程度が弱いことがわかった。また、加熱雰囲気中に酸素が少ないと凝集しにくい傾向にあった。

一般に、大気中、高温ではSiC表面は次の反応によりけい酸を生成しやすい¹⁷⁾。そして、生成されたけい酸はガラスの一種であると考えられるので、軟化して、その量が多いほど粒子を強固に付着させると考えられる。

この反応は、Fig. 2のESCAによるSiC粒子表面分析結果で、加熱によって粒子表面にけい酸が増加したことにより確認される。そして、その生成量はふっ酸処理したものの方が少なく、Fig. 4で見られたふっ酸処理した粉体は凝集の程度が弱いことに対応する。

以上より、加熱による凝集は、けい酸量に起因することがわかった。そしてふっ酸処理はけい酸量を減少させ、その結果、凝集に及ぼす二粒子間の付着力は小さくなると考えられた。

実際の複合化で攪拌を行うとき、粒子は分散するまで気泡等の空気と接している。この状態は大気中973 Kに加熱されたと同じと想定される。したがって、凝集の原因の一つであるけい酸は、攪拌中に生成されるものと考えられた。

4.2 空隙率が粉体強度に及ぼす影響

配位数 K は、一個の粒子が何個の粒子と接しているか示

Fig. 5 Relation between the solution content and the adhesion force arising from liquid bridges formed between two spheres.

すものであり、 ε と次の関係がある¹⁸⁾。

$$K = 13.8 \times (1 - (1.21\varepsilon - 0.297)^{1/2})$$

この式に、C~Eの空隙率 (C: 0.78, D: 0.87, E: 0.93) を代入し K を求め、(1)式における $(1-\varepsilon) \cdot K$ を計算すると、C: 0.59, D: 0.24, E: 0.087が得られた。(1)式の F が同じならば粉体強度は約1/7倍ほどに減少すると算定された。十分に解砕することが粒子均一分散の要因の一つと考えられた。

4.3 残留したふっ酸が解砕時の粉体強度に及ぼす影響

解砕時の粉体強度が小さいと、小さいかさ密度の粉体得られる。一般に、空気中の微粒子に働く力として、液架橋力、ファンデルワールス力などが知られている。この中で主な力は液架橋力である¹⁹⁾と思われるので、この影響について検討した。

粒子を完全な球体と仮定すると、この二粒子間には空気中の水分により液架橋が形成される。そして、この液架橋内に溶解性不純物が含まれる場合には、純粋な系よりその付着力は著しく増加することが報告されている²⁰⁾。そこでは、粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の場合が解析されているので本実験の場合もこれに準じ、架橋液中のふっ酸の溶質量と二粒子間の付着力を求めた²¹⁾。Fig. 5 にその結果を示す。ここでの数字 P_d/P_∞ は相対湿度である。洗浄回数は、C: 15回, D: 20回, E: 25回であったので、次式²¹⁾により架橋液中の溶質量 N_s を推定した。

$$N_s = \text{ふっ酸濃度} \times \text{含水率 (dry basis)} \\ \times \text{水の密度/ふっ酸の分子量 (mol/(m}^3\text{·particle))} \\ \text{C: 5.4, D: 0.17, E: 0.005 (mol/(m}^3\text{·particle))}$$

また、Fig. 5 より、相対湿度0.7における二粒子間の付着力を求め、解砕前の空隙率 (0.77) と配位数 (2.8) を(2)式に代入すると、次のような粉体強度が得られた。

$$\text{C: } 1.9 \times 10^{-1}, \text{ D: } 1.3 \times 10^{-1}, \text{ E: } 1.0 \times 10^{-2} \text{ (MPa)}$$

粉体強度は約1/20ほどに減少していると算定された。この値は粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の場合であり、必ずしも本実験での粒径 0.3

μm に対応するものではない。しかし、一般には粒径が大きくなると粉体強度は小さくなることが知られており²¹⁾、粒径が $0.2 \mu\text{m}$ から $2 \mu\text{m}$ になった場合には約1/10ほどに減少すると算定された^{20), 21)}。したがって、 $0.2 \mu\text{m}$ から $0.3 \mu\text{m}$ となった場合には、この程度の差では粉体強度の違いは余りないと考えてよいと思われる。この残留したふっ酸がジェットミルによる解砕を困難にした原因と考えられた。

4.4 ファンデルワールス力が解砕時の粉体強度に及ぼす影響

粒子を完全な球体と仮定すると、二粒子間に働くファンデルワールス力 F_v は、ハマカー定数 A 、粒子の直径 D 、二粒子間の距離 z により次のように表される²¹⁾。

$$F_v = -AD/24z^2 \quad (3)$$

ハマカー定数 A は、液架橋による水をはさんで付着する場合には、次式により求められる。

$$A_{131} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad (4)$$

ここで A_{11} は SiC のハマカー定数であり、 A_{33} は水のハマカー定数 ($4.4 \times 10^{-20} \text{ J}$) である。SiC のハマカー定数は報告されていないので、ここでは便宜的にけい素 ($25.6 \times 10^{-20} \text{ J}$) と炭素 ($47 \times 10^{-20} \text{ J}$) の平均値とし、 $A_{131} = 36.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ とした。

直径 D は、4.3の解析と一致させるため、 $0.2 \mu\text{m}$ とした。 z は通常 0.4 nm とされる。さらに、粒子表面に凹凸の粗さのある場合、その粗さを b とすると、 F_v と次のような関係がある。

$$F_{vb} = (z/(z+b))^2 \cdot F_v \quad (5)$$

いま、プローブ顕微鏡により粒子の表面粗さを測定して $b = 2.5 \text{ nm}$ の値を得たので、これらの値を(3)、(5)式に代入すると

$$F_{vb} = 1.6 \times 10^{-10} \text{ N}$$

Fig. 5 に参考としてこの結果を示すが、この値は液架橋による二粒子間の力より小さい。したがって、本実験でのファンデルワールス力は無視してもよいと思われる。

5. 結 言

$0.3 \mu\text{m}$ の SiC 粒子を溶湯攪拌法によりアルミニウム中に複合化する試験を行い、凝集の見られない組織が得られた。その溶製過程を比較検討することにより、次のような結論を得た。

(1) 凝集の見られない組織を得るためには、前処理による粒子の汚れやけい酸の除去、濡れ性の増加、固液共存域での攪拌、粉体の空隙率の増加が必要である。

(2) けい酸の生成と低い空隙率の粉体が凝集の主要な原因と推定された。

(3) 洗浄後の残留したふっ酸が多いほど解砕は困難となり、低い空隙率の粉体となる。

参 考 文 献

- 1) 佐藤 彰：鋳物, 53 (1981), 698.
- 2) 長田純夫, 松田公扶：鋳物, 53 (1981), 300.
- 3) 高橋, 長谷川：第9回日本鋳物協会シンポジウムテキスト, (1981), 46.
- 4) T. Choh and T. OKi: Mat. Sci. and Technol., 3 (1987), 378.
- 5) 彦坂武夫, 三木 薫, 川本直樹：昭和61年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会用テキスト, IV-1.

- 6) 小橋 真, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **54** (1990), 77.
- 7) 彦坂武夫, 木村與司雄, 川本直樹, 黒沢和芳: 第123回日本鋳物協会全国大会講演概要集, (1993), 89.
- 8) 日本粉体工業技術協会編: 微粒子工学, 朝倉書店, (1994), 44.
- 9) ファインセラミック辞典編集委員会編: ファインセラミック辞典, 技報堂出版, (1987), 593.
- 10) 日本規格協会: JIS R 6124, (1987).
- 11) 窪田隆一, 中村武義, 岩野治雄, 星野光男, 大橋泰雄: 自動車技術会学術講演会前刷集912, (1991), 2.45.
- 12) 神保元二: 粉体の科学, 講談社, (1990), 42.
- 13) 戸田裕之: 豊橋技術科学大学博士論文, (1995).
- 14) 田丸謙二編: 界面の化学, 丸善(株), (1980).
- 15) R. Mehrabian, R. G. Riek and M. C. Flemings: Met. Trans., **5** (1974), 1899.
- 16) H. Rumpf: Chem. Ing. Tech., **42** (1970), 538.
- 17) 宗宮重行, 猪股吉三編: 炭化珪素セラミックス, 内田老鶴園, (1988), 224.
- 18) K. Ridgway and K. J. Tarbuck: Brit. Chem. Eng., **12** (1967), 384.
- 19) 遠藤禎行, 向阪保雄, 西江恭延: 化学工学論文集, **19** (1993), 55.
- 20) 遠藤禎行, 向阪保雄, 西江恭延: 化学工学論文集, **18** (1992), 950.
- 21) 日本粉体工業技術協会編: 微粒子工学, 朝倉書店, (1994), 9.